

Министерство образования Республики Беларусь  
Учреждение образования  
«Белорусский государственный университет  
информатики и радиоэлектроники»

Кафедра химии

**А. А. Позняк, В. А. Полубок, А. В. Стрелюхин**

## ***ОСНОВЫ ФИЗИКИ ТВЁРДОГО ТЕЛА***

**МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ  
К ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ  
ДЛЯ СТУДЕНТОВ СПЕЦИАЛЬНОСТИ  
«ТЕХНИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ БЕЗОПАСНОСТИ»  
ВСЕХ ФОРМ ОБУЧЕНИЯ**

Минск 2007

УДК 539.2.(075.8)  
ББК 22.37 я 73  
П 47

Рецензент  
заведующий кафедрой РЭС БГУИР, профессор,  
канд. техн. наук Н. С. Образцов

**Позняк, А. А.**

П 47 Основы физики твёрдого тела : метод. пособие к лаб. работам для студ. спец. «Техническое обеспечение безопасности» всех форм обуч. / А. А. Позняк, В. А. Полубок, А. В. Стрелюхин. – Минск : БГУИР, 2007. – 42 с. : ил.

**ISBN 978-985-488-158-4**

Приводится основной теоретический материал для изучения тем, входящих в программу курса «Основы физики твёрдого тела» специальности «Техническое обеспечение безопасности», а также для подготовки и выполнения лабораторных работ по изучению оптических явлений в полупроводниках («Оптические спектры и определение ширины запрещённой зоны в полупроводниках») и по основам рентгеноструктурного анализа («Изучение структуры кристаллов»).

**УДК 539.2.(075.8)**  
**ББК 22.37 я 73**

**ISBN 978-985-488-158-4**

© Позняк А. А., Полубок В. А., Стрелюхин А. В., 2007

© УО «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники», 2007

## СОДЕРЖАНИЕ

1. Теоретические сведения к лабораторной работе ИЗУЧЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ	4
1.1. Основные оптические характеристики полупроводников.....	4
1.2. Механизмы поглощения света в полупроводниках.....	5
1.2.1. Экситонное поглощение .....	9
1.2.2. Примесное поглощение.....	11
1.2.3. Поглощение света свободными носителями заряда .....	12
1.2.4. Поглощение оптическими колебаниями решётки.....	13
1.3. Фотопроводимость в полупроводниках .....	13
1.4. Эффект Франца – Келдыша .....	14
1.5. Экспериментальное определение ширины запрещённой зоны полупроводников.....	14
1.6. Контрольные вопросы .....	17
Литература.....	19
2. Теоретические сведения к лабораторной работе ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ.....	20
2.1. Основные свойства твёрдых тел.....	20
2.2. Симметрия в кристаллах .....	21
2.3. Кристаллическая решётка.....	22
2.4. Дефекты структуры кристалла.....	28
2.5. Обозначение узлов и направлений в кристалле. Индексы Миллера .....	31
2.6. Основные положения рентгеноструктурного анализа.....	34
2.6.1. Формула Вульфа – Брэгга.....	34
2.6.2. Основы анализа простых кубических решёток .....	35
2.6.3. Эффективное отражение в реальных кристаллах.....	36
2.6.4. Индицирование рентгенограммы .....	42
2.7. Контрольные вопросы .....	44
Литература.....	47

# 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ К ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЕ

## «ИЗУЧЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ»

### 1.1. Основные оптические характеристики полупроводников

Пусть на полупроводниковую пластинку толщиной  $d$  падает пучок монохроматического излучения интенсивностью  $I_0$ , который частично отражается, а частично поглощается (рис. 1.1).

Если  $I_R$  — интенсивность отражённого света, то доля отражённого излучения характеризуется коэффициентом отражения

$$R = \frac{I_R}{I_0}. \quad (1.1)$$

Часть интенсивности света  $I(x)$ , которая остается после прохождения расстояния  $x$  в полупроводнике, можно определить следующим образом: пусть  $dI$  — количество световой энергии, поглощаемой слоем толщиной  $dx$  с единичной площадью. Тогда

$$-dI = dI(x) \cdot \alpha \cdot dx, \quad (1.2)$$

где  $\alpha$  — коэффициент пропорциональности.

Знак «минус», свидетельствует о том, что поглощение ведет к уменьшению  $I$ .

Следовательно,

$$I_x = I_0 \cdot e^{-\alpha x}, \quad (1.3)$$

где  $I_0$  — интенсивность света на границе пластинки ( $x = 0$ ).

При  $x = 1/\alpha$

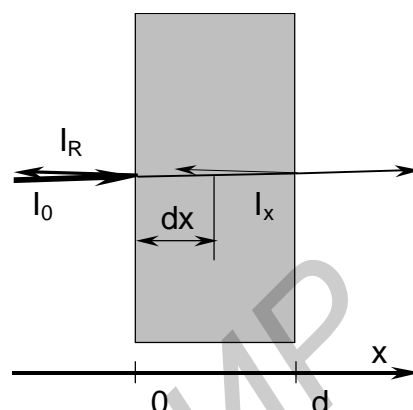


Рис. 1.1. К выводу закона Бугера-Ламберта

$$I_x = \frac{I_0}{e}. \quad (1.4)$$

Таким образом, коэффициент пропорциональности  $\alpha$  численно равен обратной толщине слоя полупроводника, в котором интенсивность света уменьшается в  $e$  раз. Коэффициент  $\alpha$  является важнейшей оптической характеристикой полупроводниковых материалов и называется *коэффициентом поглощения*.

Так как  $I(0) = I_0 - I_R$ , то с учётом отражения из (1.1) и (1.3) следует, что

$$I_x = I_0 \cdot (1 - R) \cdot e^{-\alpha x}. \quad (1.5)$$

Формула (1.5) называется *законом Бугера-Ламберта*.

*Коэффициент пропускания (прозрачности) T* представляет собой отношение интенсивности света  $I(d)$ , прошедшего через образец толщиной  $d$ , к интенсивности падающего света  $I_0$ . При выводе выражения для  $T$  следует учесть, что часть света отразится от фронтальной поверхности образца, и интенсивность света, дошедшего до границы  $x=d$ , будет равна  $(1 - R) \cdot I_0 \cdot e^{-\alpha d}$ , а пройдет через неё  $(1 - R) \cdot (1 - R) \cdot I_0 \cdot e^{-\alpha d}$ . С учётом многократного внутреннего отражения коэффициент пропускания

$$T = \frac{(1 - R)^2 \cdot e^{-\alpha d}}{1 - R^2 \cdot e^{-2\alpha d}}. \quad (1.6)$$

В соответствии с законом сохранения энергии для непоглощающих сред  $R + T = 1$ .

## 1.2. Механизмы поглощения света в полупроводниках

Механизмы взаимодействия света с полупроводником в зависимости от энергии падающего излучения  $E$  и соответственно от длины волны  $\lambda$  можно разделить на несколько групп. В области фотонов высоких энергий (наиболее короткие длины волн) особенности спектров поглощения обусловлены возбуждением электронов из валентной и более глубоко лежащих зон в зону проводимости. При несколько меньшей энергии света поглощение сопровождается переходами электронов из

валентной зоны в зону проводимости. При дальнейшем увеличении  $\lambda$  энергия электромагнитного излучения  $E$  уменьшается, и поглощение света в кристалле происходит за счёт нескольких механизмов, в том числе с участием примесных уровней и путём взаимодействия квантов света со свободными носителями. В области наиболее длинных волн свет поглощается на оптических колебаниях кристаллической решётки (рис. 1.2).

В ультрафиолетовом диапазоне (100 — 400 нм) в оптических переходах участвуют электроны валентной зоны и более глубоко лежащих зон, характеризующихся высокой плотностью энергетических состояний, поэтому коэффициент поглощения света (зависящий от вероятности переходов и плотности возбуждаемых электронных состояний) при этом механизме очень велик.

Поглощение света, приводящее к возбуждению электронов из валентной зоны в зону проводимости, называется собственным. Для возбуждения собственных переходов необходимо, чтобы энергия светового кванта была больше или равна  $E_g$ :

$$h\nu \geq E_g. \quad (1.7)$$

Наименьшая энергия, необходимая для таких переходов, определяет красную границу полосы собственного поглощения —  $\lambda_{кр}$  (или  $\nu_{кр}$ ).

Вид спектральной зависимости для собственного поглощения определяется зонной структурой и будет разным в прямозонных и непрямозонных полупроводниках.

При оптических переходах должны выполняться законы сохранения энергии и импульса в системе:

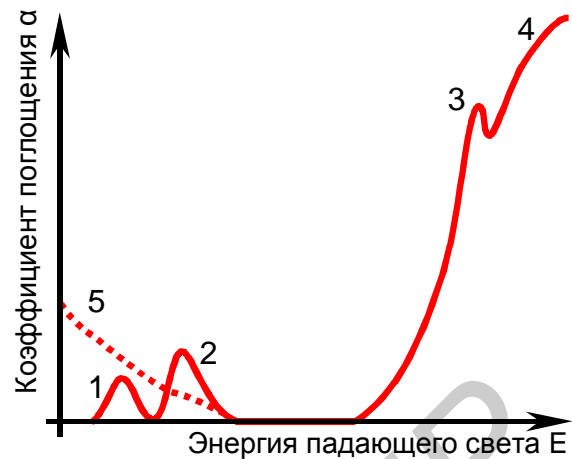


Рис. 1.2. Спектральная зависимость коэффициента поглощения:  
 1 — поглощение на оптических колебаниях решётки;  
 2 — ионизация примесных атомов;  
 3 — экситонное поглощение;  
 4 — собственное поглощение;  
 5 — поглощение свободными носителями

$$E_{э2} = E_{э1} + E_{\phi}, \quad (1.8)$$

$$\mathbf{p}_{э2} = \mathbf{p}_{э1} + \mathbf{p}_{\phi}, \quad (1.9)$$

где  $E_{э1}$  и  $E_{э2}$  — начальная и конечная энергии электрона, взаимодействующего с квантом света с энергией  $E_{\phi} = h\nu$ ;

$\mathbf{p}_{э1}$  и  $\mathbf{p}_{э2}$  — начальный и конечный импульсы электрона, взаимодействующего с фотоном, импульс которого

$$p_{\phi} = \frac{\hbar\omega}{c} = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}.$$

В пределах первой зоны Бриллюэна проекции импульса электрона на кристаллографические оси лежат в пределах от  $-\hbar\omega/a$  до  $\hbar\omega/a$ , где  $a$  — параметр решётки кристалла. Поэтому величина импульса электрона  $p_{э} \approx h/a$  ( $a \sim 10^{-7}$ – $10^{-8}$  м), в то время как величина импульса фотона  $p_{\phi} \approx h/\lambda$  ( $\lambda \sim 10^{-3}$ – $10^{-5}$  м). Следовательно,  $p_{\phi}$  на 3 – 4 порядка меньше  $p_{э}$  и в выражении (1.9) импульсом фотона можно пренебречь, т. е.  $p_{э2} \approx p_{э1}$ .

Таким образом, разрешены лишь те оптические переходы, для которых величина и направление импульса электрона, совершающего переход, остаются неизменными. Поскольку в области экстремумов энергетических зон  $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ , то разрешёнными оптическими переходами являются переходы без изменения волнового вектора:

$$\mathbf{k}_{э2} \approx \mathbf{k}_{э1}. \quad (1.10)$$

Такие переходы называются прямыми или вертикальными. Они характерны для прямозонных полупроводников, у которых минимум зоны проводимости и максимум валентной зоны находятся при одном и том же значении волнового вектора (рис. 1.3). Таковыми полупроводниками, в частности, являются  $\text{ZnSe}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{GaAs}$ ,  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$ .

Соотношения (1.8) и (1.10) называют правилом отбора для прямых переходов. Величина коэффициента поглощения  $\alpha$  в прямозонных полупроводниках составляет величину порядка  $10^3 - 10^4 \text{ см}^{-1}$ . Для прямозонных полупроводников энергия оптического перехода совпадает с энергией теплового возбуждения.

У непрямозонных полупроводников ( $\text{Si}$ ,  $\text{Ge}$ ,  $\text{GaP}$ ,  $\text{CdP}_2$ ,  $\text{In}_2\text{S}_3$ ) экстремумы валентной зоны и зоны проводимости расположены при различных значениях волнового вектора  $\vec{k}$ . Для них прямые переходы маловероятны, т. к. энергетически не выгодны, поэтому для совершения перехода необходимо изменение импульса (рис. 1.4).

Однако оптический переход, при котором изменяются как энергия, так и импульс электрона, может происходить только при участии третьего тела, т.к. время взаимодействия электрона с фотоном очень мало и электрон не успевает изменить за это время свой импульс. В этом случае закон сохранения импульса выполняется за счёт взаимодействия электронов не только с фотонами, но и с квантами упругих тепловых колебаний кристаллической решётки кристалла — фононами. Импульс фонона соизмерим ( $p_{\text{фон}} \sim h/a$ ) с импульсом электрона, поэтому он может компенсировать разность значений  $\vec{p}_{\text{э2}} - \vec{p}_{\text{э1}} = \vec{p}_{\text{фон}}$  при непрямом переходе. Из всей совокупности фононов, существующих при данной температуре в кристалле, в оптических переходах принимают участие только те, которые обеспечивают требуемое изменение импульса. Таким образом, при возбуждении электрона путем непрямого перехода электрон получает энергию от фотона, а импульс — от фонона. При этом фонон либо поглощается, либо испускается.

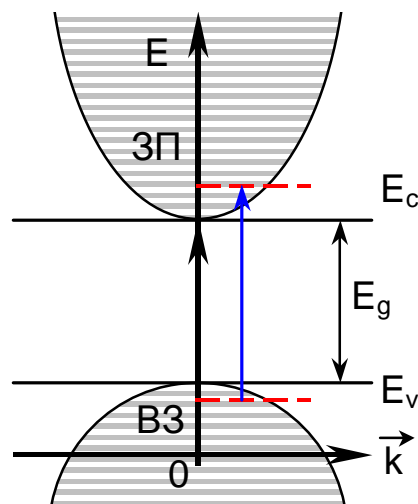


Рис. 1.3. Оптические переходы при собственном поглощении в прямозонных полупроводниках



Правила отбора для непрямых переходов запишутся в виде

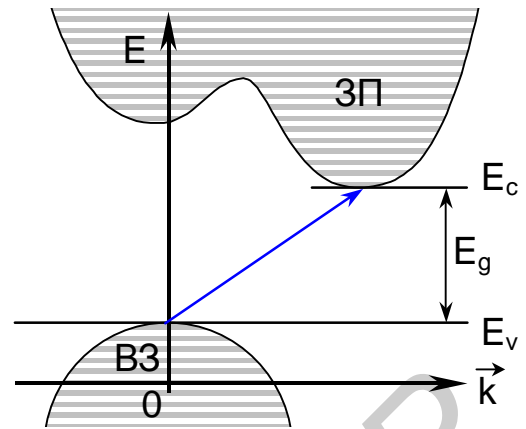


Рис. 1.4. Оптические переходы при собственном поглощении в непрямозонных полупроводниках

$$E_{\text{э}2} = E_{\text{э}1} + h\nu \pm E_{\text{фон}},$$

$$\vec{p}_{\text{э}2} = \vec{p}_{\text{э}1} + \vec{p}_{\text{фот}} \pm \vec{p}_{\text{фон}}.$$

Знак «плюс» относится к процессам, протекающим с поглощением фонона, а знак «минус» — к процессам с испусканием фонона. В случае непрямых переходов возможны переходы электронов из любого занятого состояния валентной зоны в любое свободное состояние зоны проводимости. Так как вероятность взаимодействия трёх частиц с согласующимися параметрами намного меньше вероятности взаимодействия двух частиц, то вероятность непрямых переходов значительно меньше, чем прямых. Соответственно и коэффициент поглощений для них существенно меньше:  $\alpha = 10^{-1} - 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ .

### 1.2.1. Экситонное поглощение

В чистых полупроводниках с малым содержанием дефектов при низких температурах возможно такое возбуждение электрона валентной зоны, при котором он не переходит в зону проводимости, а образует с дыркой связанную квазичастицу с нулевым спином, называемую *экситоном*. При этом электрон, не покидая своего атома, переходит в возбужденное состояние. Экситон может перемещаться по кристаллу. Однако это не движение данной пары электрон-дырка, а перемещение возбуждённого состояния атома кристалла, которое передается от атома к атому посредством квантово-механического резонанса: когда

электрон, находящийся в возбуждённом состоянии, при взаимодействии с фотоном или фононом возвращается в нормальное состояние, а освободившаяся при этом энергия передаётся электрону соседнего атома, который переходит на тот же уровень. Так как экситон образован парой электрон-дырка, то движение экситонов не создает электрического тока.

Согласно закону сохранения импульса при рождении электронно-дырочной пары электрон и дырка должны двигаться в противоположных направлениях. При этом величина скорости прямо пропорциональна волновому вектору начального состояния ( $\vec{p} = m\vec{v} = \hbar\vec{k}$ ). В случае

экситона электрон и дырка связаны и двигаются совместно. Одновременно удовлетворить этим двум условиям можно, лишь положив  $\vec{k} \approx \mathbf{0}$ , т.е. могут образоваться только неподвижные экситоны.

Взаимодействие электрона и дырки можно представить как кулоновское взаимодействие двух точечных зарядов, ослабленное в  $\epsilon$  раз. При этом пара электрон-дырка совместно вращается вокруг общего центра тяжести. Поэтому задача об экситоне сводится к задаче о простой водородоподобной системе. Соответственно энергетический спектр экситонных состояний аналогичен водородоподобному спектру, и при прямых оптических переходах экситон будет характеризоваться водородоподобной серией линий поглощения, удовлетворяющих соотношению

$$\hbar\omega = E_g - E_{ex}^n = E_g - E_{ex}^1 \approx E_g - \frac{13,6}{2 \cdot \epsilon^2 \cdot n^2},$$

где  $n = 1, 2, \dots$ .

В основном состоянии ( $n = 1$ ) энергия связи экситона совпадает с глубиной примесного уровня донорной примеси (рис. 1.5)

В прямозонных полупроводниках экситонному поглощению соответствует узкий пик на краю собственного поглощения (рис. 1.6, а), который уширяется с увеличением температуры.

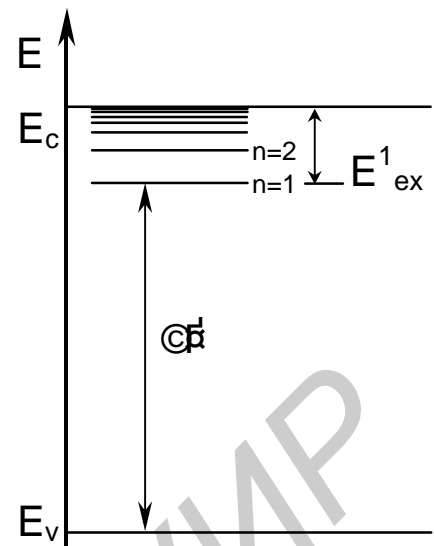


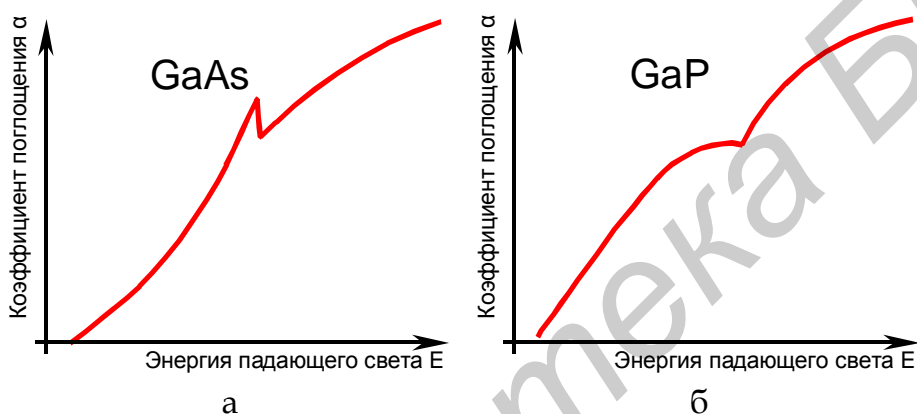
Рис. 1.5. Энергетический спектр экситонных состояний

В случае непрямых переходов экситоны образуются с поглощением или испусканием фононов. Соответственно в непрямозонных полупроводниках образование экситона проявляется в возникновении на краю полосы собственного поглощения ступеньки (рис. 1.6, б).

Образование экситонов и, следовательно, экситонное поглощение наблюдается при низких температурах; при более высоких температурах связь между электроном и дыркой разрывается и образуется пара свободных носителей. Диссоциация экситонов с образованием свободных электронов и дырок может также происходить при их взаимодействии с фотонами, обладающими достаточной энергией.

### 1.2.2. Примесное поглощение

В примесных полупроводниках атомы примеси под действием света могут ионизироваться. В зависимости от вида примеси



наблюдаются переходы электронов с донорных уровней в зону проводимости или из валентной зоны на акцепторный

Рис. 1.6. Экситонное поглощение в прямо- (а) и непрямозонных (б) полупроводниках

уровень (рис. 1.7).

Так как при высоких температурах атомы примеси уже ионизированы, то примесное поглощение возможно только при низких температурах.

В зависимости от энергии фотона переброс электронов может осуществляться не только на дно зоны, но и на любой уровень в глубине зоны. Поэтому переходы между примесным уровнем и зоной проявляются не в виде пиков, а в виде ступенек.

Величина коэффициента поглощения

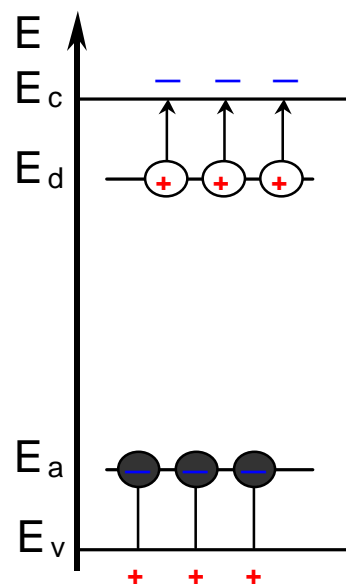


Рис. 1.7. Оптические переходы при примесном поглощении

определяется концентрацией примеси и значительно меньше, чем для собственного поглощения ( $\alpha \sim 10^2 \text{ см}^{-1}$ ), так как плотность примесных состояний намного меньше плотности квантовых состояний в зонах. Могут также наблюдаться не прямые переходы примесный уровень — зона с поглощением или испусканием фонона.

### 1.2.3. Поглощение света свободными носителями заряда

При поглощении фотона свободные носители заряда могут переходить с одного уровня на другой в пределах одной зоны (рис. 1.8)

Такие переходы происходят с изменением волнового вектора  $\vec{k}$  и для выполнения закона сохранения импульса требуют участия фонона (т. е. взаимодействия с решёткой или с ионами примесей). Под действием электромагнитного поля свободные электроны совершают синхронные с полем колебания и не в состоянии поглощать энергию падающей волны (не выполняются одновременно законы сохранения энергии и импульса). Однако в твёрдом теле колеблющийся электрон испытывает столкновения с дефектами решётки. Если частота этих столкновений будет выше частоты электромагнитных колебаний, т.е. если период электромагнитной волны окажется больше времени релаксации электронов, то электрон успеет передать энергию поля при столкновении с фононами решётки или с ионом примеси. Следовательно, энергия световой волны при этом виде поглощения переходит в тепло. Вероятность поглощения свободными носителями увеличивается с ростом длины волны падающего излучения и зависит от степени легированности полупроводника. Соответственно

$$\alpha \sim \frac{n \cdot \lambda^2}{\mu}, \quad (1.11)$$

где  $n$  — концентрация свободных носителей,  
 $\lambda$  — длина волны падающего излучения,  
 $\mu$  — подвижность носителей (характеризует процессы рассеяния).

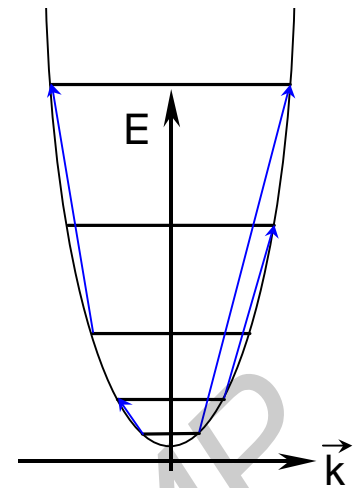


Рис. 1.8. Оптические переходы при поглощении света свободными носителями

Из (1.11) следует, что процесс поглощения свободными носителями будет заметно проявляться только в примесных полупроводниках.

#### 1.2.4. Поглощение оптическими колебаниями решётки

Решёточное поглощение излучения возникает в тех случаях, когда при движении атомов, образующих решётку, возникает электрический дипольный момент, взаимодействующий с электрическим полем излучения.

В ковалентных кристаллах типа кремния и германия электрический момент возникает в результате деформации электронных оболочек атомов при их тепловом движении.

В полупроводниковых соединениях, образованных из атомов разного типа, сама химическая связь имеет ионную составляющую. Поэтому в кристаллах соединений электрические диполи присутствуют изначально. В элементарной ячейке таких кристаллов содержится несколько атомов и её можно представить состоящей из нескольких вложенных друг в друга подрешёток. Если при тепловом возбуждении соседние атомы подрешёток колеблются в противофазе друг с другом, то это ведет к возникновению переменного дипольного момента и, как следствие, к испусканию света определенной частоты. Такие колебания кристаллической решётки называются *оптическими*.

В свою очередь, если свет той же частоты падает на кристалл, то он возбуждает оптические колебания и поглощается. Спектр поглощения оптических колебаний лежит в инфракрасной области спектра и носит резонансный характер, т.е. наблюдается только при определенных значениях энергии фотона.

### 1.3. Фотопроводимость в полупроводниках

*Фотопроводимость* — это эффект увеличения электропроводности образца под действием падающего излучения. Величина электропроводности определяется концентрацией носителей заряда  $n$  и их подвижностью  $\mu$ :

$$\sigma = q \cdot n \cdot \mu,$$

где  $q$  — заряд электрона.

В процессе поглощения света происходит рост концентрации заряда и проводимость полупроводника возрастает. Из всех рассмотренных механизмов поглощения только три сопровождаются увеличением

числа носителей — собственное поглощение, примесное и экситонное (в случае диссоциации экситона). Поглощение света свободными носителями так же, как и поглощение на оптических колебаниях кристаллической решётки, сопровождаются увеличением тепловых колебаний кристаллической решётки. В результате процессы рассеяния носителей заряда усиливаются, их подвижность падает, и проводимость полупроводника уменьшается.

#### 1.4. Эффект Франца – Келдыша

Эффект заключается в изменении местоположения края полосы собственного поглощения при действии на образец внешнего поля. Во внешнем поле энергетические уровни полупроводника приобретают наклон, пропорциональный его напряжённости  $E$  (рис. 1.9).

При этом становится возможным туннельное просачивание электронов из точки  $x_2$  в  $x_3$  и из точки  $x_3$  в  $x_1$ . Поэтому в точке  $x_3$  электрон может перейти из состояния  $E_p$  в состояние  $E_n$  под действием энергии кванта света с меньшей величиной, чем  $E_g$ .

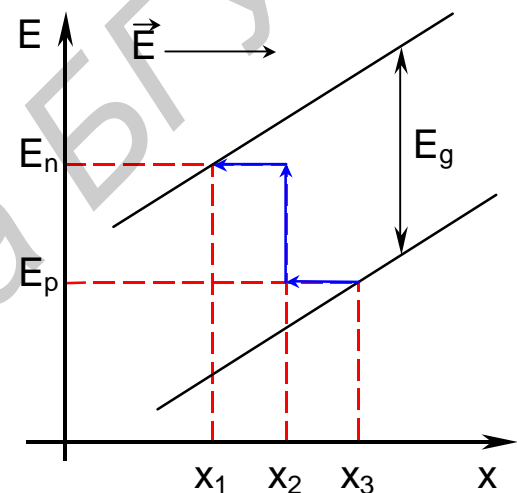


Рис. 1.9. К объяснению эффекта Франца – Келдыша

#### 1.5. Экспериментальное определение ширины запрещённой зоны полупроводников

Взаимодействие света с полупроводником определяется процессами отражения, поглощения и пропускания. Отражение характеризуется коэффициентом отражения  $R$ , пропускание — коэффициентом пропускания  $T$ , а интенсивность поглощения описывается коэффициентом поглощения  $\alpha$ . Экспериментально измеряемыми характеристиками полупроводникового образца являются коэффициенты пропускания  $T$  и отражения  $R$ .

Если исследование оптических свойств полупроводника проводится при комнатных температурах, то основным механизмом поглощения будет собственное (фундаментальное) поглощение, при котором энергия квантов света расходуется на возбуждение электронов и их перевод из валентной зоны в зону проводимости. Такие переходы валентных электронов возможны только при условии, если энергия падающего излучения  $E$  превышает ширину запрещённой зоны  $E_g$ . Так как энергия фотонов  $E = h\nu = hc/\lambda$  уменьшается при увеличении длины волны излучения, то, исследуя спектральные зависимости, можно определить граничное значение  $\lambda = \lambda_{кр}$ , соответствующее энергии фотонов  $E = hc/\lambda_{кр} = E_g$  и определяющее длинноволновую границу собственного поглощения. Энергии фотонов с длинами волн большими, чем  $\lambda_{кр}$  (т. е. обладающих энергией меньшей, чем значение ширины запрещённой зоны), недостаточно для перевода электронов в зону проводимости. Соответственно в этом диапазоне длин волн должно наблюдаться уменьшение величины коэффициента поглощения  $\alpha$  и возрастание коэффициента пропускания  $T$ .

Измерение спектральной зависимости  $T(\lambda)$  производят в области, включающей  $\lambda_{кр}$ . Начальные значения длины волны  $\lambda = \lambda_0$  для исследуемых образцов приводятся в инструкции к выполнению работы. Измерение  $T$  производят через каждые 10 нм до получения участка насыщения (рис. 1.10).

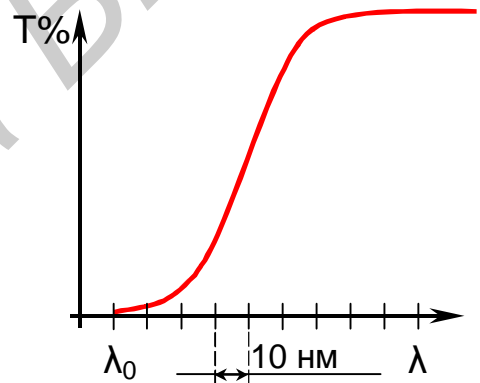


Рис. 1.10. Зависимость коэффициента пропускания  $T$  от длины волны падающего излучения  $\lambda$

При отсутствии интерференции с учётом многократного отражения света в полупроводниковой пластинке коэффициент пропускания  $T$  определяется по формуле (1.6).

Сделав в указанном выражении замену  $e^{-\alpha d} = 1/y$  и решив квадратное уравнение, для коэффициента поглощения  $\alpha$  можно получить следующее выражение:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left\{ \frac{1-R^2}{2T} + \left[ \left( \frac{(1-R)^2}{2T} \right)^2 + R^2 \right]^{\frac{1}{2}} \right\}.$$

Размерность  $\alpha$  определяется толщиной образца  $d$ . Обычно  $\alpha$  выражают в  $\text{см}^{-1}$ . Для большинства полупроводников в исследуемом диапазоне  $\alpha$  коэффициент отражения  $R$  изменяется незначительно и его можно принять постоянным. Соответствующие значения  $R$  и  $d$  также даны в инструкции к выполнению работы.

Получив зависимость  $\alpha(\lambda)$ , можно найти также  $\alpha(E)$  и определить ширину запрещенной зоны полупроводника  $E_g$ . Энергию фотона  $E$  при этом удобно выразить в электронвольтах с помощью пересчетной формулы  $E(\text{эВ}) = 1,24/\lambda$  (мкм).

Теоретические расчёты для случая прямых межзонных переходов дают следующую зависимость коэффициента  $\alpha$  от энергии фотонов падающего света  $E$ :

$$\alpha(E) = A^* (E - E_g)^{\frac{1}{2}}.$$

где  $A^*$  — константа,

$E_g$  — ширина запрещенной зоны в электронвольтах.

Построив измеренную спектральную зависимость  $\alpha(E)$  в координатах  $\alpha^2 = f(E)$ , можно получить линейный участок этой зависимости. Пересечение продолжения этой прямой с осью абсцисс  $E$  позволяет определить ширину запрещенной зоны  $E_g$  прямозонного полупроводника (рис. 1.11, а).

Для случая непрямозонных полупроводников расчёты дают следующую зависимость

$$\alpha(E) = A^* (E - E_g \pm E_{\text{фон}})^2.$$

Как следует из (4.19), график зависимости  $\lambda$  от  $E$  имеет два прямолинейных участка, один из которых характеризует межзонные переходы электронов с поглощением фононов, а другой (при больших значениях  $E$ ) описывает процессы испускания фононов (рис. 1.11, б).



Пересечение первого участка с осью абсцисс дает значение  $E_g - E_{\text{фон}}$ , а второго — характеризует  $E_g + E_{\text{фон}}$ . Длина отрезка между точками пересечения обеих прямых с осью энергии  $E$  равна удвоенной энергии взаимодействующих с электроном фононов  $2E_{\text{фон}}$ . Середина этого отрезка соответствует энергии света, равной ширине запрещенной зоны непрямозонного полупроводника  $E_g$ .

Следовательно, в непрямозонных полупроводниках исследование спектральной зависимости  $\alpha(E)$  позволяет определить спектр фононов исследуемой кристаллической решетки, участвующих в оптических переходах при данной температуре.

### 1.6. Контрольные вопросы

1. Показать на зонной диаграмме основные механизмы оптического поглощения и сопоставить с энергетическим спектром коэффициента поглощения  $\alpha(E)$ .

2. Объяснить отличие прямых переходов от непрямых. Записать правила отбора для прямых и непрямых переходов.

3. Дать определение фонона. Объяснить необходимость участия фонона в непрямых переходах.

4. Какие переходы более вероятны и почему? Как зависит вероятность прямых и непрямых переходов от температуры?

5. Чем определяется величина примесного поглощения? Объяснить различие в значениях коэффициентов  $\alpha$  при собственном поглощении и при примесном.

6. Привести зависимость коэффициента поглощения  $\alpha$  от  $E$  для случая примесного поглощения. Объяснить её характер.

7. Что такое экситон? Может ли экситон перемещаться в объеме полупроводника? Где расположены уровни поглощения экситона?

Показать на энергетической диаграмме.

8. Может ли экситон участвовать в процессе токопереноса?

9. Объяснить механизм

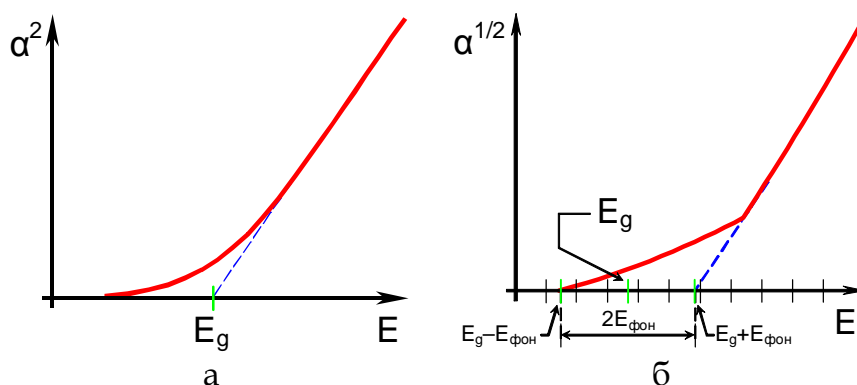


Рис. 1.11. Определение ширины запрещенной зоны в прямо- (а) и непрямозонных (б) полупроводниках

поглощения свободными носителями. На что затрачивается энергия фотонов при поглощении?

**10.** Как зависит вероятность поглощения свободными носителями от длины волны падающего излучения? Как влияет подвижность носителей заряда на величину  $\alpha$ . Почему?

**11.** Объяснить механизм поглощения на оптических колебаниях кристаллической решётки. Привести зависимость  $\alpha(E)$  для этого случая.

**12.** Какие из рассмотренных механизмов поглощений и как влияют на электропроводность собственного полупроводника?

**13.** На какие механизмы поглощения и при каких условиях влияет рост концентрации примеси полупроводника?

**14.** В чём заключается эффект Франца - Келдыша?

## ЛИТЕРАТУРА

1. Уханов, Ю. И. Оптические свойства полупроводников / Ю. И. Уханов. – М., 1977.
2. Стельбанс, Л. С. Физика полупроводников / Л. С. Стельбанс. – М., 1967.
3. Мосс, Т. Полупроводниковая оптоэлектроника / Т. Мосс, Г. Варрел, Б. Эллис. – М., 1976.
4. Рембеза, С. И. Методы измерений основных параметров полупроводников / С. И. Рембеза. – Воронеж, ВРУ, 1989.
5. Панков, Ж. Оптические процессы в полупроводниках / Ж. Панков. – М., 1973.
6. Шалимова, К. В. Физика полупроводников / К. В. Шалимова. – М., 1985.
7. Гуревич, А. Г. Физика твёрдого тела / А. Г. Гуревич. – СПб., 2004.

Библиотека БГУИР

## 2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ К ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЕ «ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ»

### 2.1. Основные свойства твёрдых тел

*Твёрдыми телами* называются тела, обладающие постоянством формы и объёма. Устойчивость твёрдого состояния обеспечивается природой химических связей между частицами вещества, когда энергия связи становится значительно больше кинетической энергии теплового движения самих частиц.

Различают *кристаллические* твёрдые тела и *аморфные*. При низких температурах термодинамически устойчивым состоянием всех веществ является кристаллическое. Однако в зависимости от свойств частиц кристаллизация может потребовать значительного времени, чтобы частицы успели перестроиться при охлаждении. Например, если молекулы вещества сильно переплетены, то уже в жидком состоянии это вещество обладает высокой вязкостью, препятствующей перегруппировке частиц вещества при его охлаждении, в результате чего кристаллическое состояние практически не реализуется. Вещество при этом находится в твёрдом состоянии и фактически представляет собой переохлаждённую жидкость. Такое состояние вещества, характерное, например, для высокомолекулярных соединений, называется *аморфным*.

Кристаллам свойственно наличие пространственно-периодической структуры, т.е. строгой повторяемости в пространстве взаимного расположения его частиц. В этом смысле говорят о присутствии кристаллам дальнего порядка. Для аморфных веществ характерен ближний порядок, когда расположение соседних частиц вблизи выделенного атома почти периодически, но последующие соседи имеют малые случайные отклонения, которые, накапливаясь, ведут к разупорядоченности структуры.

Кристаллические вещества могут представлять собой одиночный крупный кристалл — *монокристалл* — или соединение большого числа мелких сросшихся кристаллических зёрен (кристаллитов), ориентированных хаотически, т.е. *поликристалл*. Наиболее характерными свойствами кристаллических веществ являются их анизотропия и наличие определенной температуры плавления; в то

время как для аморфного состояния характерны изотропия свойств и отсутствие точки плавления; вещество в процессе нагревания размягчается и переходит в жидкое состояние постепенно.

*Анизотропия кристаллов* — это зависимость их свойств от направления, вдоль которого эти свойства измеряются; является следствием упорядоченного расположения частиц, при котором расстояние между соседними частицами и силы связи между ними различны в разных направлениях. Упорядоченность структуры является также причиной наличия в кристалле определенной температуры плавления, поскольку для разрыва связей между соседними частицами требуется одинаковая энергия.

## 2.2. Симметрия в кристаллах

Анизотропия кристалла тесно связана с его симметрией. *Симметрия* заключается в способности к самосовмещению тела в различных своих положениях и в случае кристалла проявляется в том, что различные его признаки — внешняя форма, анизотропия свойств — оказываются одинаковыми для различных направлений. Симметрия кристаллов следует из симметричного расположения электронной плотности в атомах при образовании ими химических связей.

Симметрию кристалла можно описывать с двух точек зрения. Как конечные тела, обладающие анизотропией свойств, кристаллы можно заменить многогранниками, имеющими одинаковую с ними симметрию, и описывать ее аналогично симметрии конечных фигур. В этом случае самосовмещение можно осуществить с помощью трёх элементов симметрии: *отражения, инверсии и поворотов*.

*Инверсия, или центр симметрии* — это преобразование, при котором все координаты данной точки относительно центра инверсии, выбранного за начало координат, меняют знак:  $x$  на  $-x$ ,  $y$  на  $-y$ ,  $z$  на  $-z$ .

*Зеркальное отражение* переводит правую фигуру в левую, т.е. плоскость симметрии делит кристалл на две части.

*Осью вращения  $n$ -го порядка* называется ось, при повороте вокруг которой на угол  $360^\circ$  кристалл  $n$  раз совместится сам с собой. Всего возможны оси 1-, 2-, 3-, 4- и 6-го порядков, что отвечает поворотам соответственно на  $360^\circ$ ,  $180^\circ$ ,  $120^\circ$ ,  $90^\circ$  и  $60^\circ$ . Других типов осей симметрии, поворот вокруг которых переводил бы кристалл сам в себя, не существует. Группы симметрии, содержащие только операции

инверсии, отражения и поворота, называются *точечными*, т.к. при этих операциях хотя бы одна точка тела остается на месте. При инверсии на месте остаётся одна точка — в центре инверсии, при отражении — точки, лежащие на плоскости, а при повороте — все точки, лежащие на прямой. Каждая точечная группа характеризуется полным набором всех вращений, отражений, инверсии и их возможных комбинаций, обеспечивающих самосовмещение кристалла.

Всего существует **32** таких набора. Все кристаллы, имеющие одинаковую внешнюю форму, образуют один кристаллический класс, т.е. имеют точечную симметрию одного и того же вида — одну из **32** возможных.

С другой точки зрения, симметрия внешней формы кристалла есть следствие наличия внутренней симметрии, обусловленной пространственной периодичностью составляющих его частиц. Периодическая структура кристалла описывается пространственными группами симметрии, которые, кроме различных сочетаний операций поворота, инверсии и отражений, содержат еще один элемент симметрии — операции *параллельных переносов (трансляций)*. Установлено, что всего существует **230** таких групп.

### 2.3. Кристаллическая решётка

Исходя из внутреннего строения кристаллы можно представить в виде бесконечных тел, состоящих из одинаковых структурных элементов — блоков, которые переходят друг в друга при параллельных переносах (трансляциях), кратных периодам структуры. Каждый такой блок может содержать в себе атом, молекулу, или группу атомов или молекул. Для описания кристалла достаточно определить внешнюю форму такого блока, его размер и указать расположение частиц внутри него (его базис). Размер и форму блока можно определить, задавая основные векторы трансляции **a**, **b**, **c** и углы между ними  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ . Параллелепипед, построенный на основных векторах трансляции, называется элементарной ячейкой структуры кристалла, а длины ребер элементарной ячейки — **a**, **b**, **c** — постоянными решётки для различных направлений. При этом весь кристалл можно представить как последовательное повторение его элементарных ячеек.

Выбрать векторы **a**, **b** и **c** можно бесконечным числом способов, соответственно и число возможных элементарных ячеек может быть бесконечным. Поэтому при выборе элементарной ячейки следуют правилам:

- 1) объем ячейки должен быть минимальным;
- 2) симметрия элементарной ячейки должна максимально соответствовать точечной симметрии самого кристалла.

Если из какой-либо точки пространства последовательно откладывать векторы трансляции **a**, **b** и **c**, отмечая концы этих векторов точками, то в результате образуется бесконечная система точек, которую называют *пространственной решёткой кристалла*. Сами точки называют *узлами решётки*. Таким образом, пространственная решётка строится на векторах трансляции и определяет трансляционную симметрию кристалла. Она образует кристаллографическую систему координат. Поскольку векторы трансляции характеризуют только внешнюю форму элементарной ячейки, а внутри неё также могут находиться атомы вещества, то пространственная решётка не эквивалентна структуре кристалла.

В пространственной решётке также можно выбрать элементарную ячейку, которая по своим размерам и форме всегда будет совпадать с элементарной ячейкой структуры. По типу примитивных ячеек пространственных решёток, т.е. по взаимному расположению и соотношению векторов трансляции **a**, **b** и **c**, пространственные решётки подразделяются на семь кристаллических систем — сингоний.

*Сингония* — совокупность видов кристаллических решёток, обладающих сходными элементарными ячейками. Она определяется внешним видом элементарной ячейки (син — сходный; гония — угол, т.е. сингония — сходноугольность) и не зависит от расположения атомов внутри неё. Различают следующие семь сингоний:

- |                    |                  |   |                       |
|--------------------|------------------|---|-----------------------|
| 1) кубическая      | $a=b=c,$         | $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ;$           |                       |
| 2) тетрагональная  | $a=b\neq c,$     | $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ;$           |                       |
| 3) ромбическая     | $a\neq b\neq c,$ | $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ;$           |                       |
| 4) моноклинная     | $a\neq b\neq c,$ | $\alpha=\gamma=90^\circ,$                 | $\beta\neq 90^\circ;$ |
| 5) ромбоэдрическая | $a=b=c,$         | $\alpha=\beta=\gamma\neq 90^\circ$        |                       |
| 6) триклинная      | $a\neq b\neq c,$ | $\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90^\circ;$ |                       |
| 7) гексагональная  | $a=b\neq c,$     | $\alpha=\beta=90^\circ,$                  | $\gamma=120^\circ.$   |

В отличие от элементарной ячейки структуры число элементарных ячеек пространственной решётки ограничено. Всего существует 14 видов пространственных решёток, различающихся по симметрии (т.е. 14 вариантов симметричного расположения узлов в пространстве). Эти 14 видов пространственно-трансляционных решёток называют *решётками Браве* (табл. 2.1).

Если узлы находятся только в вершинах параллелепипеда Браве, то такие решётки называют *простыми* или *примитивными*, если же в объёме параллелепипеда содержатся еще и другие узлы, то решётку называют *сложной*.

Примитивные решётки являются простейшими представителями каждой сингонии. Ещё семь видов решёток Браве получают путем центрирования граней и объёмов некоторых из примитивных ячеек. В зависимости от расположения узлов различают *гранецентрированные* решётки (узлы расположены в вершинах и в центрах всех граней), *объёмно центрированные* (узлы в вершинах и центре параллелепипеда Браве) и *базоцентрированные* (узлы находятся в вершинах и центрах противоположных граней). Объёмно центрированную и гранецентрированную решётки кубических кристаллов соответственно обозначают ОЦК и ГЦК.



Всякую сложную решётку можно представить в виде нескольких простых, смещённых друг относительно друга на определенную величину. Относительное смещение соответствующих подрешёток указывается с помощью базисных векторов (рис. 2.1). Поэтому сложные решётки также называют *решётками с базисом*.

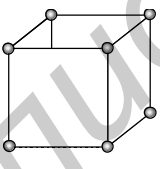
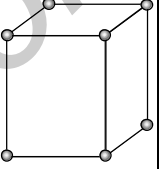
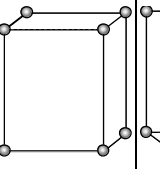
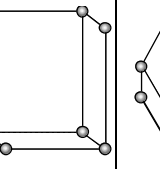
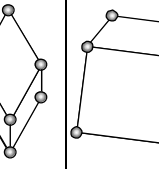
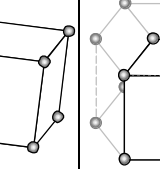

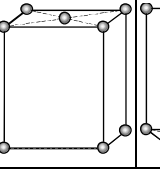
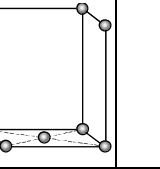
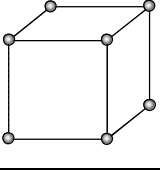
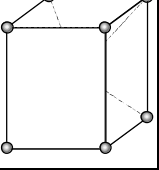
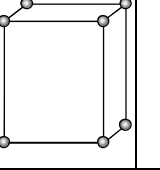
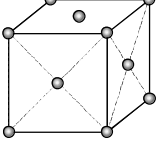
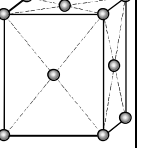
Базисом называется совокупность координат всех атомов, входящих в состав элементарной ячейки. Для того чтобы описать реальную кристаллическую структуру, требуется задать соответствующую решётку Браве и указать базис. Базис определяет количество вещества, содержащееся в объёме элементарной ячейки, т.е. число атомов базиса соответствует количеству атомов, приходящихся на одну элементарную ячейку. Так, все простые элементарные ячейки содержат только один атом. Например, в простой кубической решётке каждый из восьми атомов в вершинах куба принадлежит элементарной ячейке на  $1/8$  часть, соответственно  $8 \cdot 1/8 = 1$ . Тогда как в элементарной ячейке ОЦК находятся два атома ( $8 \cdot 1/8 + 1$ ); в ячейке ГЦК — 4 ( $1/8 \cdot 8 + 1/2 \cdot 6$ ).

Таблица 2.1

Элементарные ячейки решёток Браве

Сингонии: 1 — кубическая; 2 — тетрагональная; 3 — ромбическая;

4 — моноклинная; 5 — ромбоэдрическая; 6 — триклинная; 7 — гексагональная

Типы решёток	Сингонии						
	1	2	3	4	5	6	7
Простые (примитивные)							
Базоцентрированные							
Объёмно центрированные							
Гранецентрированные							

Все решётки Браве являются формально простыми, т.е. элементарная ячейка в них может быть выбрана таким образом, чтобы она содержала только один атом. К примеру, решётку ГЦК можно рассматривать как сложную, состоящую из четырех простых, с базисом  $A_0(0, 0, 0)$ ;  $A_1(a/2, a/2, 0)$ ;  $A_2(a/2, 0, a/2)$ ;  $A_3(0, a/2, a/2)$ , если за основные векторы принять векторы  $a_x$ ,  $b_y$  и  $c_z$ . Если же за основные векторы принять векторы, направленные к центрам прилегающих граней —  $a_1$ ,  $b_1$ ,  $c_1$ , то получится примитивная ромбоэдрическая ячейка, имеющая один атом в элементарной ячейке (рис. 2.2).

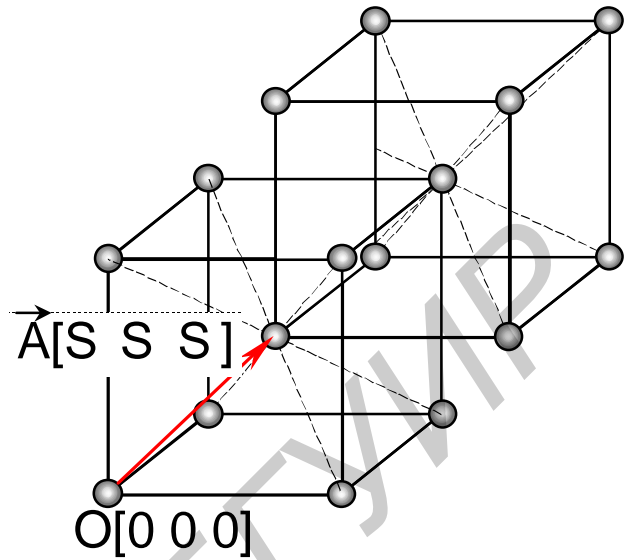


Рис. 2.1. Задание базиса в ОЦК решётке

Соответствующим выбором основных векторов трансляции можно преобразовать и все другие решётки Браве в примитивные. Однако сведение этих ячеек к простым формам нецелесообразно, поскольку полученная при этом ячейка не будет содержать всей точечной группы симметрии.

Рассматривая строение кристаллических веществ, следует различать понятия структурного типа и структуры. *Структурный тип* характеризует относительное расположение атомов в пространстве без указания расстояний между ними. Наименование структурного типа даётся по одному из веществ, имеющих решётку данного типа. Например, многие полупроводники и полупроводниковые соединения имеют кристаллическую решётку типа алмаза. Её можно рассматривать как две решётки ГЦК, сдвинутые друг относительно друга на четверть пространственной диагонали куба (рис. 2.3). На рисунке узлы, соответствующие ГЦК решётке, смещенной на вектор  $A(a/4, a/4, a/4)$  вдоль пространственной диагонали, показаны светлыми кружками, связи между ближайшими соседями выделены жирными линиями.

Чтобы охарактеризовать структуру какого-либо вещества, кроме его структурного типа, требуется указать также параметры его элементарной ячейки.

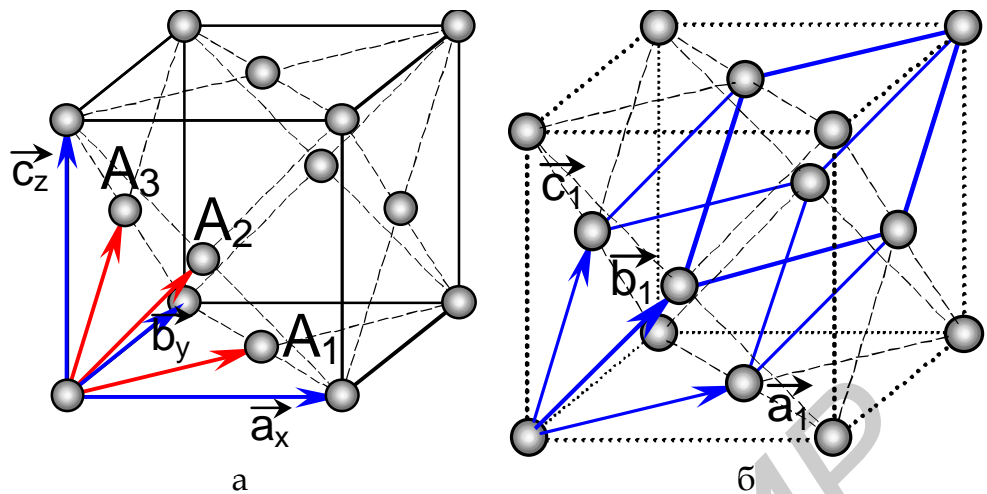


Рис. 2.2. Преобразование сложной решётки ГЦК в примитивную ромбоэдрическую: а — задание базиса в решётке ГЦК; б — векторы трансляции в ромбоэдрической ячейке

Большинство веществ в твёрдом состоянии имеет только один определённый тип кристаллической структуры. В то же время многие из них, в зависимости от внешних условий, могут существовать в виде двух или нескольких кристаллических структур. Например, углерод может существовать в виде нескольких модификаций, из которых наиболее широко известны две: графит (гексагональная решётка слоистого типа) и алмаз. Такое явление называется *полиморфизмом*, а сами модификации — *аллотропическими*. Полиморфное превращение обусловлено изменением объёма, приходящегося на один атом решётки,

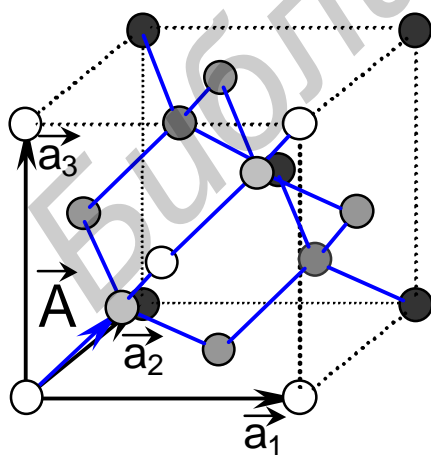


Рис. 2.3. Элементарная кубическая ячейка решётки алмаза

при воздействии на кристалл температуры или давления. Понижение температуры или увеличение давления ведет к уменьшению тепловых колебаний кристаллической решётки и, следовательно, к уменьшению объёма, занимаемого атомом. В результате образуется модификация с более плотной упаковкой.

## 2.4. Дефекты структуры кристалла

Идеальных кристаллов с идеальной решёткой не существует. В реальных кристаллах имеются различные дефекты, нарушающие периодичность в расположении атомов. Дефекты в кристаллах можно определить как устойчивые нарушения правильного расположения атомов или ионов в узлах кристаллической решётки, соответствующего минимуму потенциальной энергии кристалла. Структурные дефекты в кристаллах подразделяют на *нульмерные, одномерные, двумерные и трёхмерные*.

*Нульмерные* — *точечные* дефекты делятся на *энергетические, электронные* и *атомные*. К *энергетическим* дефектам относятся временные изменения регулярности решётки кристалла — *фононы*, вызванные тепловым колебанием атомов решётки. *Электронные* дефекты представляют собой избыточные электроны, отсутствие электронов в валентных связях между атомами — *дырки* и *экситоны* — пары электрон-дырка, связанные между собой кулоновскими силами. *Атомные* дефекты подразделяются на *собственные (тепловые)* и *примесные*. *Тепловые* дефекты имеются в кристаллах при любых температурах, отличных от абсолютного нуля, и проявляются либо в

виде *незанятых узлов* — *вакансий* (дефекты по Шоттки), либо как образования, состоящие из *вакансии* и *атома, смещённого в междоузлие* (дефекты по Френкелю). Примеси *посторонних атомов* в зависимости от своих *размеров* могут располагаться в *узлах решётки* или в *междоузлиях*. В зависимости от этого они образуют соответственно либо *примеси замещения*, либо *примеси внедрения*.

Примеры атомных точечных дефектов кристаллической структуры

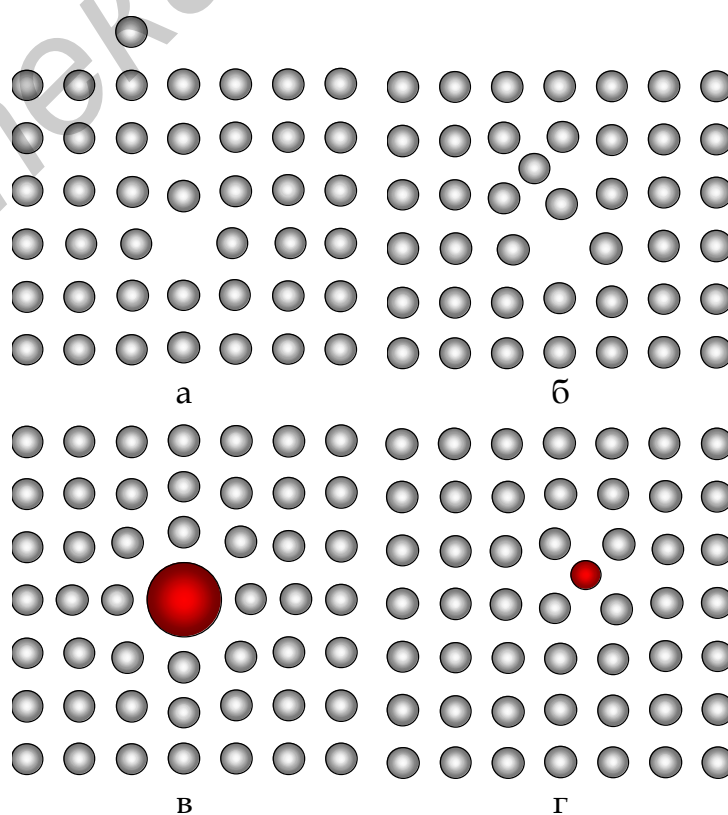


Рис. 2.4. Точечные атомные дефекты — собственные: а — по Шоттки; б — по Френкелю; примесные: в — замещения г — внедрения

простых веществ и бинарных соединений приведены на рис. 2.4 и 2.5 соответственно.

Одномерные — линейные дефекты (краевые и винтовые дислокации) образуются в кристаллах, подвергнутых внешним деформациям. При краевом сдвиге верхний слой атомов кристалла перемещается относительно нижнего, в результате чего одна из атомных плоскостей внутри кристалла обрывается. Граница атомной полуплоскости называется *краевой дислокацией*. Она представляет собой линию, лежащую в плоскости скольжения и отделяющую область кристалла, претерпевшую сдвиг, от несдвинутой (рис. 2.6, а).

В случае *винтовой дислокации* одна часть кристалла смещена относительно другой в направлении, параллельном линии дислокации, образуя слой атомов, поднимающийся над плоскостью кристалла в виде ступени. При этом весь кристалл как бы состоит из одной атомной

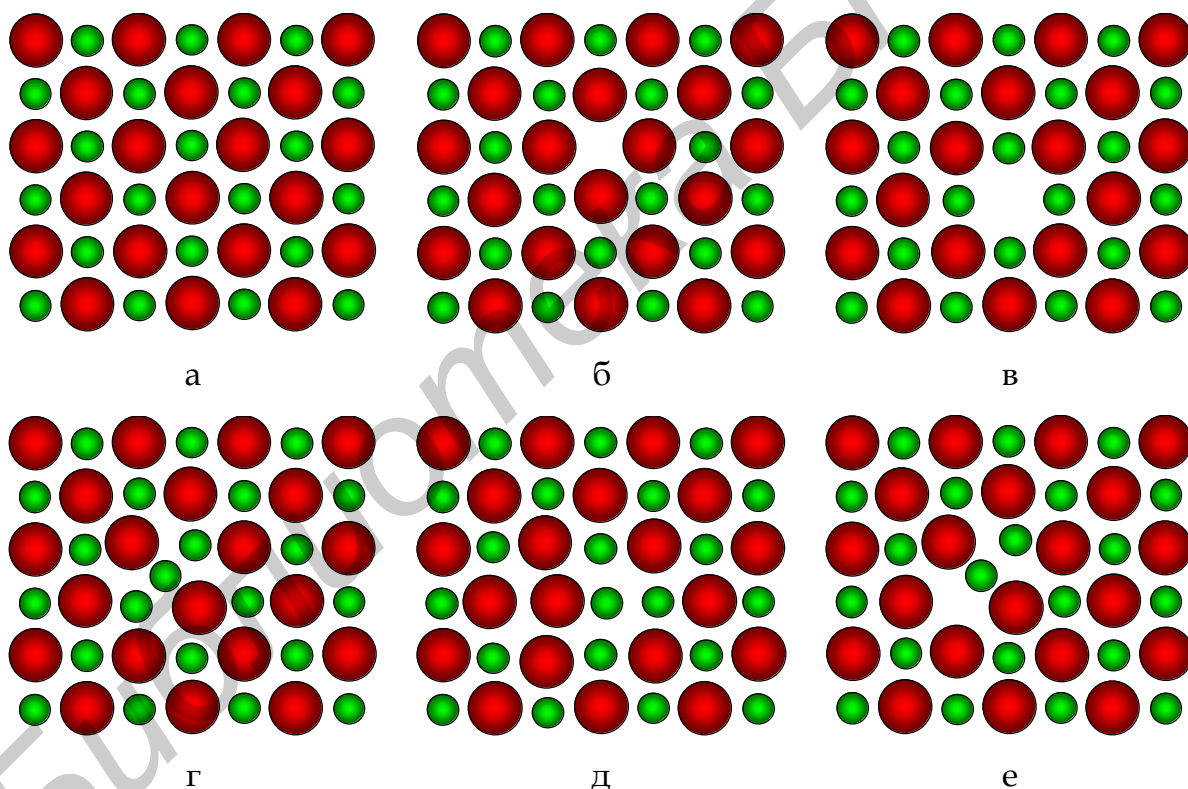


Рис. 2.5. Точечные атомные дефекты в реальном кристалле бинарного соединения АВ:

- а — идеальный кристалл,
- б — вакансия в подрешётке компонента В,
- в — вакансия в подрешётке компонента А,
- г — сверхстехиометрический атом В в междоузлии,
- д — антиструктурное разупорядочение,
- е — дефект по Френкелю



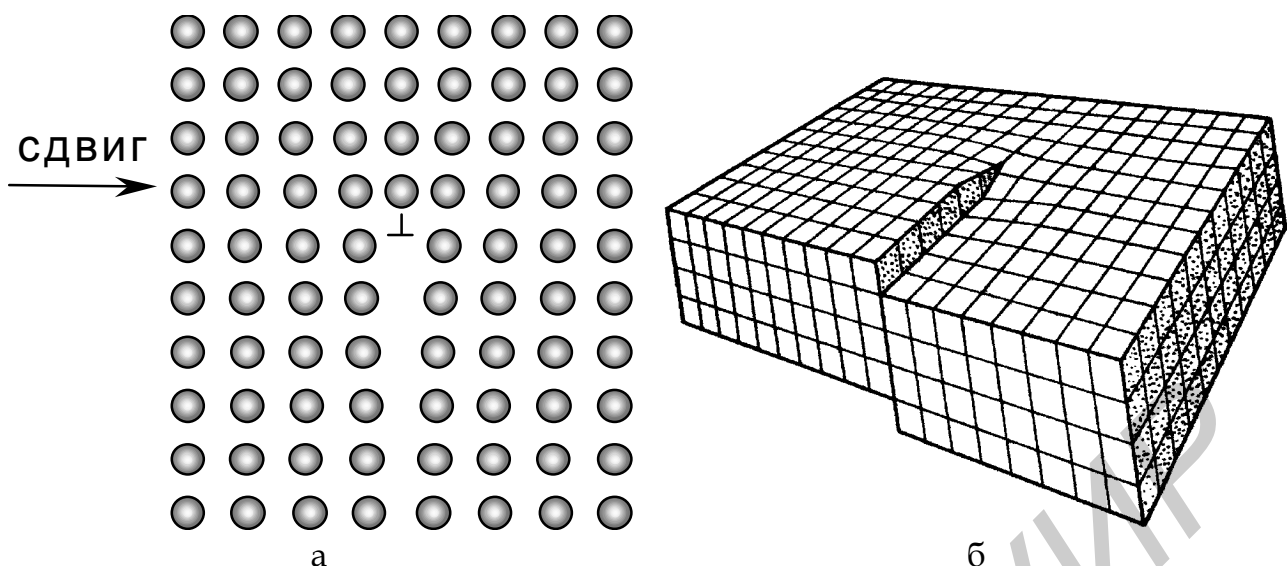


Рис. 2.6. Линейные дефекты — дислокации: а — краевая; б — винтовая плоскости, закрученной по винтовой линии вокруг дислокации (рис. 2.6, б).

Наиболее простым методом выявления дислокаций является метод химического травления поверхности кристалла специально подобранным травителем. Поскольку дислокации ослабляют силы связи между частицами в кристалле, то в местах выхода дислокаций на поверхность скорость травления будет значительно выше. В результате в местах выхода дислокаций на поверхности образуются ямки, форма которых определяется ориентацией плоскости, где проводится травление. За количественную характеристику числа дислокаций принимают плотность дислокаций, проходящих через единицу поверхности в  $1 \text{ см}^2$ . Для качественных кристаллов полупроводниковых соединений плотность дислокаций составляет порядка  $10^2$ – $10^3 \text{ см}^{-2}$ , в то время как в сильно деформированных —  $10^{11}$ – $10^{12} \text{ см}^{-2}$ .

*Двумерные (поверхностные дефекты)* — поверхности монокристалла, границы зерен поликристаллов, плоскости двойникования (одна часть кристаллической решётки в процессе роста занимает зеркальное положение относительно другой).

*Трёхмерные (объёмные дефекты)* — трещины, полости, включения другой фазы и т.д.

## 2.5. Обозначение узлов и направлений в кристалле. Индексы Миллера

Положение узла в решётке определяется координатами, выраженными в единицах постоянных решётки:  $a$ ,  $b$  и  $c$ . За начало координат принимают одну из вершин элементарной ячейки. Координаты узлов называют *индексами узлов* и записывают в двойных квадратных скобках  $[[a\ b\ c]]$ . Для обозначения отрицательных значений координат узла над соответствующим индексом ставится знак «минус»  $[[\bar{a}\ b\ c]]$ . Если положение узла в одном углу элементарной ячейки обозначить  $[[0\ 0\ 0]]$ , то узел в противоположном углу —  $[[1\ 1\ 1]]$ , в то время как точкам внутри или на поверхности ячейки будут соответствовать дробные числа: центр грани —  $[[1/2\ 1/2\ 0]]$ , а центр ячейки —  $[[1/2\ 1/2\ 1/2]]$ .

Для определения направления в кристалле достаточно указать индексы первого узла, лежащего на прямой, проходящей через начало координат и параллельной заданному направлению. Индексы направления записываются в одних квадратных скобках —  $[a\ b\ c]$ . Так, индекс направления, параллельного пространственной диагонали —  $[1\ 1\ 1]$ . Естественно, что индексы  $[1\ 2\ 1]$  и  $[2\ 4\ 2]$  обозначают одно и то же направление. Полная система эквивалентных направлений обозначается как  $\langle a\ b\ c \rangle$ .

Плоскости кристалла задаются *индексами Миллера*, которые определяют следующим образом.

1. Находят точки, в которых данная плоскость пересекает оси координат. Координаты точек записываются в единицах постоянных решётки.

2. Берут обратные значения полученных чисел, приводят к общему (наименьшему) знаменателю и знаменатель отбрасывается. Результат записывают в круглые скобки —  $(h\ k\ l)$ . Если плоскость пересекает ось в области отрицательных значений координат, то соответствующий индекс пишут с чертой.

Например, пусть плоскость пересекает оси координат в точках с координатами  $x = 3$ ,  $y = -2$ ,  $z = 1$ . Обратные значения —  $1/3$ ;  $-1/2$ ;  $1$ . Приведя к общему знаменателю и отбросив его, можно записать индексы Миллера данной плоскости —  $(2\ 3\ 6)$ .

Если плоскость параллельна какой-либо координатной оси, то соответствующий индекс будет равен нулю. Поэтому плоскостям, пересекающим грани куба по диагонали, соответствуют обозначения  $(1\ 1\ 0)$ ,  $(1\ 0\ 1)$ ,  $(0\ 1\ 1)$ , а плоскости граней куба обозначаются  $(1\ 0\ 0)$ ,  $(0\ 1\ 0)$ ,  $(0\ 0\ 1)$ . Чем больше величина какого-либо индекса Миллера плоскости, тем ближе к началу координат расположено место её пересечения с соответствующей осью. На рис. 2.8 показаны примеры обозначения некоторых плоскостей в кубическом кристалле.

Индексами Миллера  $(h\ k\ l)$  задаётся положение не какой-то конкретной плоскости, а целое семейство параллельных плоскостей; так, плоскости  $(h\ k\ l)$  и  $(\bar{h}\ \bar{k}\ \bar{l})$  параллельны и принадлежат одному семейству. Плоскости, эквивалентные по характеру симметрии (эквивалентные по своим физическим свойствам, например шесть граней куба), образуют семейство эквивалентных плоскостей и обозначаются фигурными скобками  $\{h\ k\ l\}$ , что означает краткую запись совокупности плоскостей, индексы которых могут быть получены из значений  $h\ k\ l$  при всевозможных их перестановках и перемещениях знака. Так, для кубического кристалла  $\{1\ 0\ 0\}$  эквивалентно  $(1\ 0\ 0)$ ,  $(0\ 1\ 0)$ ,  $(0\ 0\ 1)$ ,  $(\bar{1}\ 0\ 0)$ ,  $(0\ \bar{1}\ 0)$ ,  $(0\ 0\ \bar{1})$ .

Для кубических кристаллов направление  $[h\ k\ l]$  перпендикулярно плоскости с такими же индексами Миллера  $(h\ k\ l)$ .

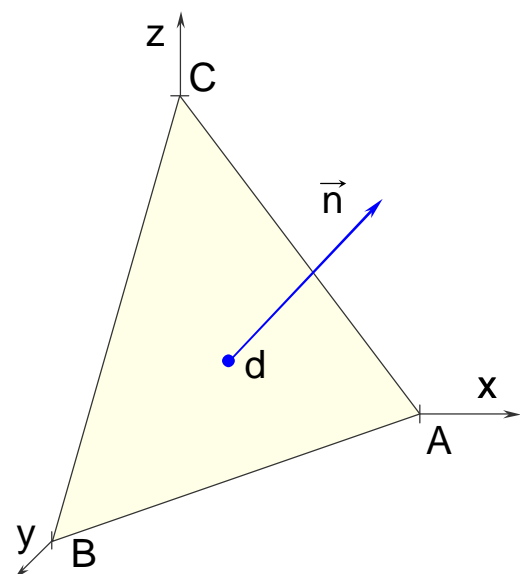


Рис. 2.7. К выводу уравнения квадратичной формы



По определению индексов Миллера  $h = a/A$ ,  $k = b/B$ ,  $l = c/C$ . Если обозначить углы между нормалью к данной плоскости и координатными осями  $x$ ,  $y$ ,  $z$  соответственно через  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ , то расстояние  $d$  можно выразить, как  $A \cos \alpha$ ,  $B \cos \beta$ ,  $C \cos \gamma$ , т. е.

$$d = \frac{a \cdot \cos \alpha}{h} = \frac{b \cdot \cos \beta}{k} = \frac{c \cdot \cos \gamma}{l}.$$

Для кубической сингонии  $a = b = c$ . С учётом известного соотношения  $\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma = 1$  можно получить квадратичную форму для  $d$ :

$$d^2 = \frac{a^2}{h^2 + k^2 + l^2}. \quad (2.12)$$

Расстояние  $d$  между соседними плоскостями с индексами Миллера  $(h k l)$  можно определить следующим образом (рис. 2.7).

Пусть имеется кристаллическая решётка с постоянными решётки  $a$ ,  $b$  и  $c$ . Проведем через узлы решётки семейство параллельных плоскостей с индексами  $(h k l)$ . Тогда расстояние между этими плоскостями  $d$  будет равно длине перпендикуляра, опущенного из начала координат на ближайшую плоскость. Обозначим длины отрезков, отсекаемых этой плоскостью на координатных осях  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , соответственно через  $A$ ,  $B$  и  $C$ .

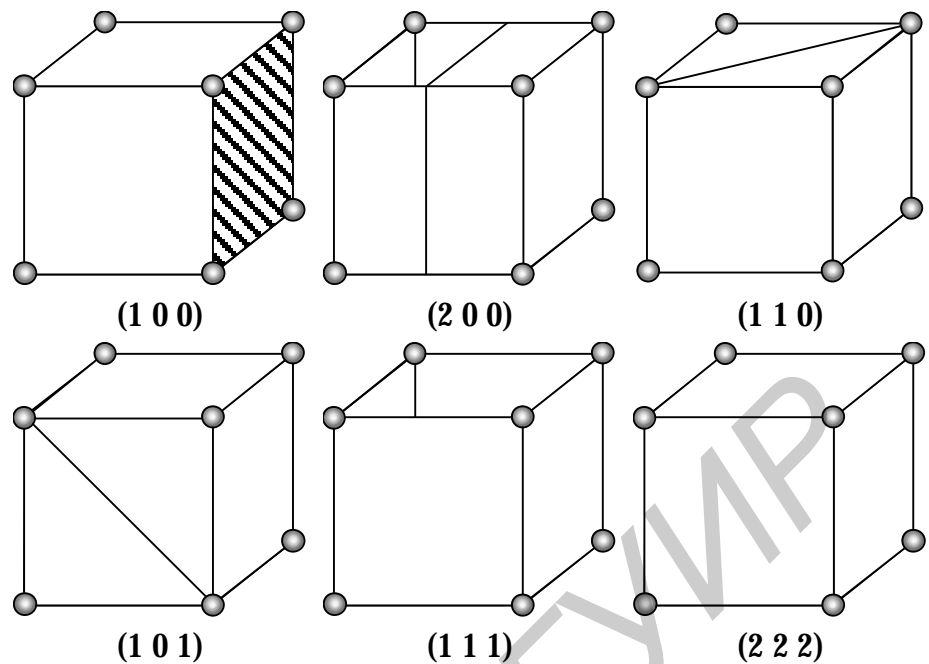


Рис. 2.8. Обозначения главных плоскостей в кубической решётке и их индексы Миллера

## 2.6. Основные положения рентгеноструктурного анализа

Основным методом исследования структуры кристаллов является метод дифракции рентгеновских лучей. Рентгеновские лучи представляют собой электромагнитные волны с длиной волны порядка  $10^{-8}$  см. Атомы в кристаллах расположены друг от друга примерно на таком же расстоянии. Поэтому кристалл, состоящий из пространственно упорядоченных частиц, представляет собой естественную дифракционную решётку для рентгеновских лучей. Закономерности, связывающие дифракционную картину с решёткой кристалла, позволяют по дифракционной картине восстановить форму и размеры решётки. Геометрическое условие возникновения дифракционной картины устанавливает соотношение, полученное Вульфом и Брэггом.

### 2.6.1. Формула Вульфа – Брэгга

Ввиду значительной проникающей способности рентгеновского излучения большая его часть проходит через кристалл. Однако некоторая доля излучения отражается от плоскостей, в которых расположены атомы, составляющие кристаллическую решётку (рис. 2.9). Можно показать, что угол падения при этом равен углу отражения. Отражённые лучи интерферируют друг с другом, в результате чего происходит их взаимное усиление или погашение. Результат интерференции зависит от разности хода  $D$  лучей, отраженных от параллельных плоскостей. Усиление происходит в том случае, когда отражённые лучи будут находиться в одинаковой фазе, т.е. когда  $D$  равно целому числу длин волн. Как видно из рис. 2.9, луч, отражённый от верхней плоскости атомов, проходит меньший путь, чем луч, отражённый от соседней плоскости.

Разность этих путей  $D$  равна сумме длин отрезков АВ и ВС. Обозначим через  $d$  расстояние между плоскостями отражения, а через  $\Theta$  — угол между падающим лучом и плоскостью. С учётом того, что  $AB = BC = d \cdot \sin \Theta$ , получим  $D = 2d \cdot \sin \Theta$ . Следовательно, усиление отражённого излучения будет происходить при условии

$$2d \cdot \sin \Theta = n \cdot \lambda, \quad (2.13)$$

где  $n$  — целое число, называемое порядком отражения.

Уравнение (2.13) носит название формулы Вульфа – Брэгга. Оно представляет собой условие возникновения дифракционных максимумов. Каждый максимум образуется суммированием отражений от атомов всех параллельных плоскостей данного семейства  $(h k l)$ , т. к. условие Вульфа – Брэгга выполняется для любых двух его плоскостей. Порядок отражения  $n$  при этом остается неизменным.

При расчётах возможных отражений по соотношению (2.13) порядок отражения  $n$  принимается равным единице. При  $n \neq 1$  формулу Вульфа – Брэгга можно переписать в виде  $2d/n = \lambda/\sin\Theta$ , т. е. другие значения  $n$  соответствуют условию образования дифракционных максимумов от плоскостей с уменьшенным межплоскостным расстоянием в  $n$  раз по сравнению со случаем  $n = 1$ .

### 2.6.2. Основы анализа простых кубических решёток

Каждой плоскости  $(h k l)$  отвечает определенный угол  $\Theta$ , при котором возникает интерференционный максимум. Набор последовательных комбинаций  $\lambda$  и  $\Theta$ , при которых наблюдаются отраженные максимумы от плоскостей с индексами  $(h k l)$ , разделенных межплоскостным расстоянием  $d$ , позволяет судить о пространственном расположении этих плоскостей и, следовательно, о реальной структуре данного кристалла. При этом очевидно, что если расстояния между соседними плоскостями  $d$  меньше, чем  $\lambda/2$ , то уравнение Вульфа – Брэгга не выполняется ни при каких значениях  $\Theta$ .

Зависимость между индексами отражающей плоскости  $(h k l)$  и углом скольжения  $\Theta$  для кристаллов с кубической элементарной ячейкой можно найти, сопоставив формулы (2.12) и (2.13):

$$\sin \Theta = \frac{\lambda}{2a} \cdot (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}. \quad (2.14)$$

Из соотношения (2.14) следует, что чем больше сумма квадратов индексов  $h^2 + k^2 + l^2$  плоскости, тем больше угол отражения  $\Theta$ . Следовательно, на рентгенограмме интерференционные линии располагаются в порядке возрастания суммы квадратов индексов отражающих плоскостей. Исходя из этого можно составить таблицу, показывающую очередность расположения интерференционных линий на рентгенограмме кристаллов кубической сингонии (табл. 2.2), в частности для простой кубической решётки.

Пользуясь соотношением (2.14), можно также установить максимально возможное число интерференционных линий на рентгенограмме. Правая часть (2.14) не может быть больше единицы и, следовательно, появятся могут лишь те линии, для которых

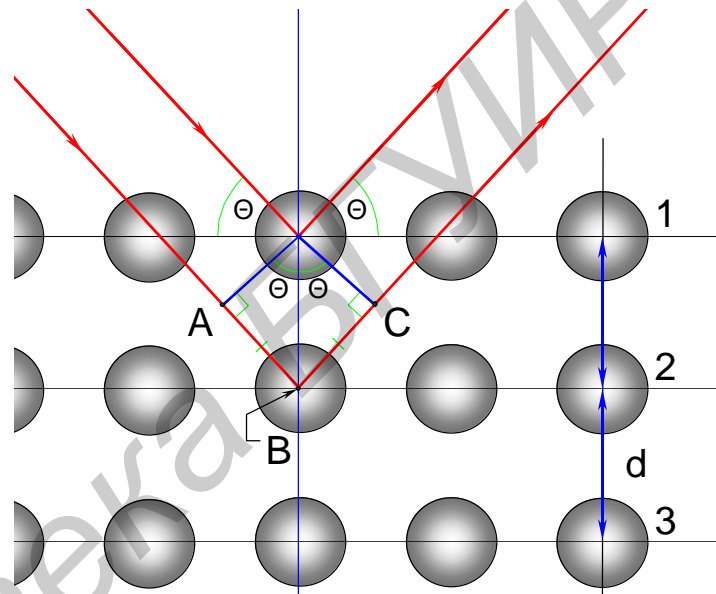


Рис. 2.9. К выводу формулы Вульфа-Брэгга

$$(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \leq \frac{2a}{\lambda}.$$

Таким образом, количество линий на рентгенограмме определяется длиной волны рентгеновских лучей, а также размерами и формой элементарной ячейки. Чем меньше  $\lambda$ , тем больше линий появится на рентгенограмме.

### 2.6.3. Эффективное отражение в реальных кристаллах

Соотношение Вульфа - Брэгга зависит только от расстояния между плоскостями и не учитывает расположения атомов в каждой из плоскостей. Следовательно, условие Вульфа - Брэгга является необходимым, но не достаточным условием эффективного отражения рентгеновских лучей от кристалла.

Рассмотрим основные факторы, определяющие такие условия.

1. Интенсивность отражений, получаемых от определённых плоскостей ( $h k l$ ), зависит от рассеивающей способности данного вида атомов, характеризуемой атомным фактором рассеяния  $f$ .

Рассеяние рентгеновских лучей происходит на электронах атомов. Если на свободный электрон падает волна электромагнитного излучения, электрон начинает колебаться и испускает рассеянную сферическую волну той же длины с амплитудой  $A_{эл}$ . В атоме с  $Z$  электронами из-за возможного несовпадения фаз лучей, рассеянных разными электронами этого атома, может происходить ослабление интенсивности отражения. Так как электроны, связанные с атомом, распределены в объёме, линейные размеры которого сравнимы с длиной волны рентгеновского излучения, то интенсивность отражения сильно зависит от длины волны излучения и от угла рассеяния (равного углу скольжения  $\Theta$ ). В случае рентгеновских лучей с большой длиной волны  $\lambda$  или при малом угле рассеяния  $\Theta$ , когда линейные размеры атома малы по сравнению с  $\lambda$ , амплитуды лучей, рассеянных каждым электроном, сложатся арифметически, т.е. атом с порядковым номером  $Z$  можно рассматривать как точечный рассеиватель с зарядом  $eZ$ . При этом атомный фактор рассеяния максимален:

$$f = \frac{A_{ат}}{A_{эл}} = Z,$$

где  $A_{ат}$  и  $A_{эл}$  — соответственно амплитуды волн, рассеянных атомом и единичным электроном.

Для малых  $\lambda$  или при больших углах  $\Theta$  рассеяние на атоме происходит так же, как на точечном заряде с эффективным зарядом  $f \cdot e$ . С ростом величины  $\Theta/\lambda$  атомный фактор рассеяния уменьшается по сравнению с  $Z$ .

2. При выполнении условия Вульфа - Брэгга для кристаллов с простой кубической решёткой на рентгенограмме должен появиться последовательный ряд линий —  $100$ ,  $110$ ,  $111$ ,  $200$ ,  $210$  и других, указанных в табл. 2.2. При этом интенсивность максимумов будет определяться числом отражающих центров в данных плоскостях, т.е. плотностью упаковки этих плоскостей и значением атомного фактора. Однако кристаллов с простой кубической решёткой в природе не существует.

Интерференционные линии  
на рентгенограмме кристаллов  
кубической сингонии

Реальные кристаллы имеют элементарные ячейки, в которых атомы располагаются не только по вершинам, но и внутри, а также на боковых гранях ячейки, поэтому усиленное брэгговское отражение от атомов, лежащих в одной плоскости ( $h k l$ ), может находиться в противофазе с лучами, рассеянными от других атомов базиса и, следовательно, должно ослабляться. Соответственно некоторые линии на рентгенограммах при этом могут совершенно исчезнуть.

Рассмотрим, например, насколько отличаются интерференционные картины, которые получаются при рассеянии рентгеновских лучей атомами примитивной и объемноцентрированной ячеек, имеющих одинаковые размеры. Пусть на кристалл падает пучок рентгеновских лучей, образующий с плоскостью  $(1 0 0)$  угол  $\Theta_1$ , удовлетворяющий условию Вульфа-Брэгга, так что  $n = 1$ :

$$2d_{100} \cdot \sin \Theta_1 = \lambda.$$

Лучи, отраженные плоскостями **1** и **2** в примитивной ячейке (рис. 2.10, а), будут совпадать по фазе. В результате интерференции их амплитуды сложатся, и на рентгенограмме кристалла с примитивной решёткой будет присутствовать линия **1 0 0**.

В решётке ОЦК параллельно плоскостям **1** и **2** простой решётки можно провести промежуточную плоскость  $2_{\text{ОЦК}}$ , проходящую через атомы в центрах кубов (рис. 2.10, б). В этом случае разность хода лучей,

ЯЧЕЙКИ КУБИЧЕСКОЙ СИНГОНИИ							
Простая кубическая		О Ц К		Г Ц К		Типа алмаза	
$h k l$	$h^2 + k^2 + l^2$	$h k l$	$h^2 + k^2 + l^2$	$h k l$	$h^2 + k^2 + l^2$	$h k l$	$h^2 + k^2 + l^2$
100	1						
110	2	110	2				
111	3			111	3	111	3
200	4	200	4	200	4		
210	5						
211	6	211	6				
220	8	220	8	220	8	220	8
221	9						
310	10	310	10				
311	11			311	11	311	11
222	12	222	12	222	12		
320	13						
321	14	321	14				
400	16	400	16	400	16	400	16
410	17						
330	18	330	18				
331	19			331	19	331	19
420	20	420	20	420	20		
421	21						
332	22	332	22				
422	24	422	24	422	24	422	24
430	25						
431, 510	26	431	26				
333, 511	27			333	27	333, 511	27

отражённых соседними плоскостями, составляет уже  $\lambda/2$  ( $|AB| + |BC| = |KD| + |DP|$ ). Такие лучи противоположны по фазе и будут полностью гаситься, если атомные факторы рассеяния атомов в обеих плоскостях будут одинаковы. Поэтому линии  $100$ , соответствующей отражению первого порядка от плоскости  $(100)$ , на рентгенограмме ОЦК кристалла не будет.

Отражение второго порядка от плоскости  $(100)$  примитивной ячейки получится при угле скольжения  $\Theta_2 > \Theta_1$ , когда разность хода лучей, отраженных от плоскостей 1 и 2, будет равна  $2\lambda$ , т.е.

$$2d_{100} \cdot \sin \Theta_2 = 2\lambda.$$

Это соотношение можно переписать в виде

$$2 \frac{d_{100}}{2} \cdot \sin \Theta_2 = \lambda.$$

Множитель  $d_{100}/2$  отвечает межплоскостному расстоянию  $d_{200}$ :

$$2d_{200} \cdot \sin \Theta_2 = \lambda.$$

Следовательно, на рентгенограмме кристалла с примитивной решёткой появится линия  $200$ . В ОЦК ячейке разность хода для соседних плоскостей  $1_{\text{ОЦК}}$  и  $2_{\text{ОЦК}}$  при угле рассеяния  $\Theta_2$  равна  $\lambda$ . В этом случае отражённые лучи совпадут по фазе, а интенсивность их, пропорциональная квадрату амплитуды, будет в 4 раза больше интенсивности отражения от плоскостей примитивной ячейки. Соответственно

на рентгенограмме ОЦК кристалла будет присутствовать в четыре раза более яркая интерференционная линия  $200$ .

Зависимость

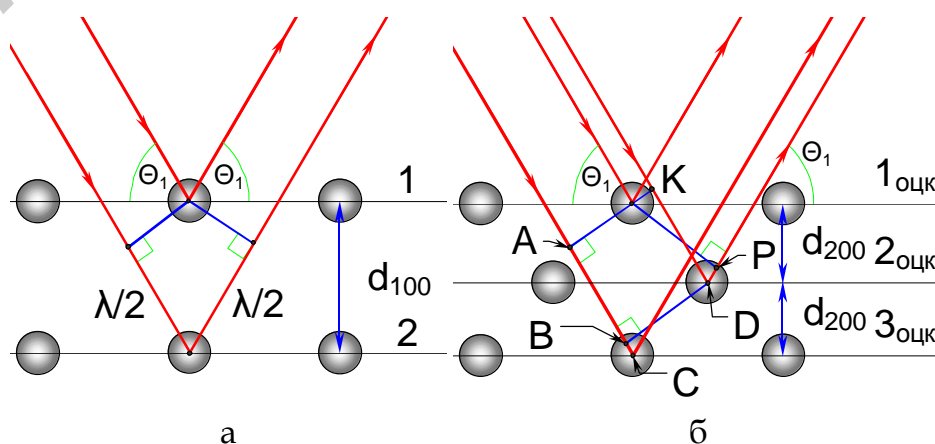


Рис. 2.10. Отражение рентгеновских лучей от плоскостей:

а — примитивной ячейки; б — ОЦК ячейки

интенсивности лучей, отражённых от плоскости с индексами Миллера  $(h\ k\ l)$ , от расположения атомов в элементарной ячейке описывается структурным фактором  $F_{hkl}$ . Структурный фактор зависит от рассеивающей способности атомов разного типа, имеющих в кристалле, и определяется базисом элементарной ячейки.

В кристаллах с примитивной решёткой в элементарной ячейке находится только один атом, т.е. их базис одноатомный. Если при отражении от параллельных плоскостей семейства  $(h\ k\ l)$  закон  $\lambda = 2d_{hkl} \sin\Theta$  выполняется, то волна, отражённая от любой плоскости, отстаёт по фазе точно на  $2\pi$  от волны, отражённой от предыдущей плоскости.

В отличие от примитивных решёток реальные кристаллы имеют многоатомный базис. Поэтому некоторые атомы базиса находятся над соответствующими плоскостями  $(h\ k\ l)$ , и волны, рассеянные на отдельных атомах, будут не полностью сфазированы. Волна, отражённая от  $j$ -го атома базиса, расположенного на расстоянии  $\Delta d_j$  от плоскости  $(h\ k\ l)$ , будет опережать волну, отражённую от самой плоскости, на угол (в радианах)

$$\varphi_j = \frac{2\pi \cdot \Delta d_j}{d_{hkl}}.$$

Результирующая амплитуда отражённой волны будет равна векторной сумме волн, отражённых от каждого из  $N$  атомов базиса, и пропорциональна структурному фактору:

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \cdot e^{i\varphi_j}, \quad (2.15)$$

где  $j$  — порядковый номер атома базиса;

$f_j$  — атомный фактор рассеяния  $j$ -го атома базиса.

Отношение  $\Delta d_j/d_{hkl}$  определяется индексами плоскости  $h, k, l$  и координатами соответствующего атома базиса  $[[x\ y\ z]]$ . Поэтому

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \cdot e^{2\pi \cdot i \cdot (hx_j + ky_j + lz_j)}. \quad (2.16)$$

Таким образом, структурная амплитуда  $F_{hkl}$  показывает, во сколько раз амплитуда колебаний лучей, рассеянных сложной



ячейкой, больше амплитуды колебания лучей, рассеянных одним электроном. Произведём расчёт структурной амплитуды для ОЦК ячейки, когда все атомы вещества одинаковы. Подставив в выражение (2.16) координаты базиса ОЦК ячейки  $[[0\ 0\ 0]]$ ,  $[[1/2\ 1/2\ 1/2]]$ , получим

$$F_{hkl} = (1 + e^{\pi \cdot i \cdot (h+k+l)}) f. \quad (2.17)$$

Воспользовавшись соотношением Эйлера  $e^{ix} = \cos x + i \cdot \sin x$ , можно получить

$$F_{hkl} = [1 + \cos \pi(h+k+l) + i \cdot \sin \pi(h+k+l)] f. \quad (2.18)$$

Так как  $h, k, l$  — целые числа, то  $\sin \pi(h+k+l)$  всегда равен 0.

$$F_{hkl} = [1 + \cos \pi(h+k+l)] f. \quad (2.19)$$

Если  $h + k + l$  равно чётному числу, то

$$F_{hkl} = 2 f, \quad (2.20)$$

а если нечётному, то

$$F_{hkl} = 0. \quad (2.21)$$

Таким образом, на рентгенограмме кристалла с ОЦК будут отсутствовать отражения, для которых сумма индексов равна нечётному числу, т.е. не дают отражения плоскости  $(1\ 0\ 0)$ ,  $(1\ 1\ 1)$ ,  $(2\ 1\ 0)$ ,  $(2\ 2\ 1)$ ,  $(3\ 1\ 1)$ ,  $(3\ 2\ 0)$ ,  $(4\ 1\ 0)$  и т.д. (см. табл. 2.2 — ОЦК).

В решётке ГЦК координаты четырёх атомов, составляющих базис:  $[0\ 0\ 0]$ ,  $[1/2\ 1/2\ 0]$ ,  $[1/2\ 0\ 1/2]$ ,  $[0\ 1/2\ 1/2]$ . Если все атомы обладают одинаковой рассеивающей способностью, то для ГЦК решётки аналогично можно получить

$$F_{hkl} = [1 + \cos \pi(h+k) + \cos \pi(h+l) + \cos \pi(k+l)] \cdot f. \quad (2.22)$$

Если все индексы одновременно чётные или нечётные, то суммы индексов попарно будут чётные и

$$F_{hkl} = 4 \cdot f, \quad (2.23)$$

если же один или два индекса нечётные, а остальные чётные, то

$$F_{hkl} = 0. \quad (2.24)$$

Следовательно, отражение дают только те плоскости, индексы которых либо все чётные (0 считаем чётным числом), либо все нечётные, т. е. на рентгенограмме будут отсутствовать интерференционные линии со смешанными индексами: 100, 110, 210, 211, 310 и т. д. (см. табл. 2.2 — ГЦК).

Для решётки типа алмаза отражение разрешено только от плоскостей, имеющих либо все нечётные индексы  $h, k, l$ , либо все чётные, сумма которых делится на четыре (см. табл. 2.2 — кубическая решётка типа алмаза).

#### 2.6.4. Индицирование рентгенограммы

Для определения постоянной решётки исследуемых веществ, помимо межплоскостных расстояний  $d$ , необходимо установить индексы каждой интерференционной линии на рентгенограмме. В случае кристаллов с кубической решёткой для индицирования рентгенограммы можно воспользоваться соотношением (2.15):

$$\sin \Theta = \frac{\lambda}{2a} \cdot (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}.$$

Из него следует, что отношение значений квадратов синусов для двух плоскостей с разными индексами будет равно

$$\frac{\sin^2 \Theta_1}{\sin^2 \Theta_2} = \frac{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2}{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2}.$$

Найдём последовательный ряд отношений  $\sin^2 \Theta$  для всех линий рентгенограммы, начиная с первой.

Каждый тип элементарной ячейки будет характеризоваться своим рядом. Из таблицы следует, что для ГЦК ячейки он будет представлен отношением чисел **3:4:8:12:16...**, для ОЦК — отношением **2:4:6:8:10...**, а для решётки типа алмаза — **3:8:11:16:19...** и т. д.

Следовательно, зная ряд отношений  $\sin^2\Theta$ , можно определить тип элементарной ячейки и индексы каждой линии, приписывая им соответствующие значения **h k l** по таблице.

В процессе измерений некоторые из линии рентгенограммы могут быть утеряны или же из-за наличия посторонних включений могут появиться лишние линии. Поэтому на практике удобнее пользоваться приведёнными рядами, полученными делением соответствующих величин  $\sin^2\Theta_i$  каждой линии на значение  $\sin^2\Theta_1$  первой линии.

Уже по первым значениям чисел  $q_i = \sin^2\Theta_i / \sin^2\Theta_1$  можно определить тип решётки:

ОЦК —  $q_i = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10$  и т. д.;

ГЦК —  $q_i = 1, 1,33, 2,66, 3,67, 4, 5,33$  и т. д.;

типа алмаза —  $q_i = 1, 2,66, 3,67, 5,33, 6,33, 8,$  и т. д.

Определив индексы Миллера для каждой линии рентгенограммы, можно найти постоянную решётки кристалла  $a$ . Из (2.12) следует

$$a = d \cdot (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}.$$

Наиболее точно определяют период решётки  $a$  по линиям для больших углов отражения  $\Theta$ . Вычислив  $a$  для нескольких линий, рассчитывают его среднее значение  $a_{\text{ср}}$ .

Зная тип решётки, величину  $a_{\text{ср}}$  и значения  $d$  для соответствующих плоскостей отражения **(h k l)**, по таблицам определяют, какому веществу принадлежит полученная рентгенограмма и какие из линий рентгенограммы принадлежат включениям.

По вычисленному параметру  $a$  можно рассчитать число атомов, приходящихся на элементарную ячейку, и тем самым проверить тип элементарной ячейки. Для этого пользуются соотношением, определяющим плотность кристалла  $\rho$ :

$$\rho = \frac{M}{V_{\text{мол}}},$$

где  $M$  — молярная масса вещества,  
 $V_{\text{мол}}$  — его молярный объем.

Если  $z$  — число атомов в элементарной ячейке кристалла, то объём, приходящийся на один атом вещества, будет равен

$$V_{\text{ат}} = \frac{a^3}{z}.$$

Поскольку молярный объём  $V_{\text{мол}} = N_A \cdot V_{\text{ат}}$ , где  $N_A$  — число Авогадро, то

$$\rho = \frac{z \cdot M}{N_A \cdot a^3},$$

откуда

$$z = \frac{\rho \cdot a^3 \cdot N_A}{M}.$$

Полученное значение  $z$  округляют до целого числа.

В ОЦК ячейке  $z = 2$ , в ГЦК — 4, в решётке типа алмаза — 8.

## 2.7. Контрольные вопросы

1. Охарактеризовать основные свойства кристаллов и объяснить причины их возникновения.

2. Что описывают точечные группы симметрии?

3. Перечислить элементы симметрии точечных групп и дать им определения.

4. Пусть имеется двумерный кристалл, у которого базис состоит из пяти атомов, расположенных в вершинах пятиугольника. Может ли этот пятиугольник быть правильным? Какой симметрией обладает такой кристалл?

5. Что называется элементарной ячейкой кристалла, и какие правила определяют её выбор?

6. Что общего и в чем различие между элементарными ячейками структуры кристалла и его пространственной решётки?
7. Что такое сингония и чем она определяется?
8. Что произойдет, если углы между примитивными векторами в тригональной решётке будут стремиться к  $90^\circ$  или  $120^\circ$ ?
9. Что такое решётка Браве?
10. Каким образом описывают кристаллическую структуру реальных кристаллов?
11. Привести примитивную ячейку для ОЦК решётки. Какому типу сингонии будет принадлежать эта ячейка?
12. Определить базис элементарных ячеек решёток ОЦК, ГЦК и типа алмаза.
13. Можно ли полностью описать структуру вещества, указав его структурный тип?
14. Дать классификацию дефектов в кристалле. Какие виды точечных дефектов относятся к структурным?
15. В чем отличие краевой дислокации от винтовой?
16. На чем основан метод выявления дислокаций путем химического травления?
17. Объяснить обозначение индексов Миллера  $[[hkl]]$ ,  $[hkl]$ .
18. Построить плоскость  $(2\ 0\ 2)$  в ГЦК ячейке.
19. Почему для исследования структуры кристалла используется рентгеновское излучение?
20. Что описывает закон Вульфа - Брэгга? Вывести формулу и показать на рисунке порядок отражения  $n = 4$ .
21. Как изменится порядок отражения  $n$  при взаимодействии лучей, отраженных от первой и четвертой атомных плоскостей, если при отражении от первой и второй  $n = 1$ ?
22. Чем определяется число дифракционных максимумов на рентгенограмме кристалла?
23. Чем определяется интенсивность дифракционных максимумов в кристалле с простой кубической ячейкой?
24. Сравнить количество интерференционных максимумов и их интенсивности в случаях простой решётки и сложной.

25. Какие факторы влияют на интенсивность интерференционных линий?

26. Что описывает атомный фактор рассеяния  $f$  и чем он определяется?

27. Что характеризует и чем определяется величина структурного фактора  $F$ ?

28. Чему равен геометрический структурный фактор ГЦК решётки для отражений от плоскости (1 1 0)?

29. Даны: длина волны рентгеновского излучения —  $\lambda$  и положения дифракционных максимумов —  $\Theta_1, \Theta_2, \Theta_3$ . В нужной последовательности привести все необходимые соотношения для определения параметра кристаллической решётки и исследуемого вещества.

30. Каким образом, зная постоянную решётки вещества, его атомную массу  $M$  и плотность  $\rho$ , определить тип элементарной ячейки?

## ЛИТЕРАТУРА

1. Бокий, Г. Б. Курс рентгеноструктурного анализа. Т.1 / Г. Б. Бокий, М. А. Порай-Кошиц. – М, 1964.
2. Медведев, С. А. Введение в технологию полупроводниковых материалов / С. А. Медведев. – М.: Высш. шк. 1970.
3. Вайнштейн, Б. К. Симметрия кристаллов. Методы структурной кристаллографии / Б. К. Вайнштейн. – М., 1979.
4. Блейкмор, Дж. Физика твердого тела / Дж. Блейкмор. – М., 1988.
5. Иверонова, В. И. Теория рассеяния рентгеновских лучей / В. И. Иверонова, Г. П. Рекевич. – М., 1978.
6. Стельбанс, Л. С. Физика полупроводников / Л. С. Стельбанс. – М., 1967.
7. Уманский, Я. С. Рентгенография металлов и полупроводников / Я. С. Уманский. – М., 1969.
8. Хейкер, Д. М. Рентгеновская дифрактометрия монокристаллов / Д. М. Хейкер. – Л., 1973.
9. Орлов, А. Н. Дефекты / А. Н. Орлов // Физическая энциклопедия. – М., 1988. Т, 1. С. 595 – 597.
10. Семилетов, С. А. Дефекты упаковки / С. А. Семилетов // Физическая энциклопедия. – М., 1988. Т. 1. С. 597.
11. Болдырев, В. В. Дефекты / В. В. Болдырев // Химическая энциклопедия. – М., 1990. Т. 2. С. 29 – 31.
12. Гуревич, А. Г. Физика твёрдого тела / А. Г. Гуревич. – СПб., 2004.

Учебное издание

**ПОЗНЯК Александр Анатольевич**  
**ПОЛУБОК Владислав Анатольевич**  
**СТРЕЛЮХИН Александр Владиславович**

## **ОСНОВЫ ФИЗИКИ ТВЁРДОГО ТЕЛА**

Методическое пособие  
к лабораторным работам  
для студентов специальности  
«Техническое обеспечение безопасности»  
всех форм обучения

Редактор Т. П. Андрейченко  
Корректор Е. Н. Батурчик

---

Подписано в печать 28.02.2007.  
Гарнитура «Bookman».  
Уч.-изд. л. 2,5.

Формат 60x84 1/16.  
Печать ризографическая.  
Тираж 150 экз.

Бумага офсетная.  
Усл. печ. л. 2,67.  
Заказ 199.

---

Издатель и полиграфическое исполнение: Учреждение образования  
«Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»  
ЛИ №02330/0056964 от 01.04.2004. ЛП №02330/0131666 от 30.04.2004.  
220013, Минск, П. Бровки, 6